Über das ultrarote Absorptionsspektrum der Kohlensäure in seiner Abhängigkeit von Druck und Partialdruck.

Mit 18 Abbildungen im Text.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

genehmigt

von der philosophischen Fakultät der

Friedrich-Wilhelms-Universität zu Berlin.

ACAD. LIBRAT. BIBL.

Von

Gustav Hertz
aus Hamburg.

Tag der Promotion: 5. Juli 1911.

Braunschweig.
Druck von Friedr. Vieweg & Sohn.
1911.

271

Referenten:

Geh. Reg.-Rat Professor Dr. Rubens.

Geh. Reg.-Rat Professor Dr. Planck.

Meiner lieben Mutter.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41535712_0066

Einleitung.

Für die Absorption strahlender Energie durch Flüssigkeiten gilt mit befriedigender Annäherung das Beersche Gesetz[1]), welches aussagt, daß die Absorption nur von der Menge der absorbierenden Substanz abhängig ist, daß es also bei absorbierenden Lösungen nur auf das Produkt aus Schichtdicke und Konzentration ankommt. Die Frage, ob auch für die Absorption in Gasen das Beersche Gesetz gültig ist, ist besonders durch die Theorie von Arrhenius wichtig geworden, nach welcher die Absorption der Wärmestrahlen der Erde durch die in der Atmosphäre enthaltenen Kohlensäure- und Wasserdampfmengen der maßgebende Faktor für die Gestaltung des Klimas auf der Erde sein soll. Insbesondere soll auch die Entstehung der Glacialzeiten durch Änderungen im Kohlensäuregehalt der Atmosphäre erklärt werden.

Die ersten Versuche über die Absorption von Wärmestrahlen durch Gase wurden von Tyndall[2]) angestellt. Er untersuchte die Absorption in Gasen von geringem Druck und großer Schichtdicke und fand dabei das Beersche Gesetz bestätigt. Arrhenius, welcher 1901 Versuche über die Absorption von Wärmestrahlung durch Gase machte[3]), setzte die Gültigkeit des Beerschen Gesetzes als selbstverständlich voraus. Zweifel an der Gültigkeit des Beerschen Gesetzes, wenigstens für hohe Drucke, erweckten zuerst die Versuche von Janssen über das Absorptionsspektrum des Sauerstoffs[4]). Er fand, daß das Beersche Gesetz für die Absorption

[1]) A. Beer, Pogg. Ann. **86**, 78, 1852; O. Wiedeburg, Wied. Ann. **41**, 699, 1890. — [2]) J. Tyndall, Pogg. Ann. **113**, 41, 1861. — [3]) S. Arrhenius, Drud. Ann. **4**, 690, 1901. — [4]) J. Janssen, C. R. **101**, 649, 1888; **102**, 1352, 1886; **105**, 325, 1887; **106**, 1118, 1888; Rep. Brit. Ass. 1888, p. 547.

in Sauerstoff nicht gültig ist, daß vielmehr die Absorption mit wachsendem Druck steigt, wenn man das Produkt aus Schichtdicke und Partialdruck konstant hält.

Wenn das Beersche Gesetz für Gase gültig wäre, so wäre zu erwarten, daß die Absorption eines Stoffes in flüssiger und in Gasform dieselbe wäre. Während Desains[1]) und Tyndall[2]) für Äther und Propan dies Verhalten bestätigten, zeigte Ångström im Jahre 1890, daß Wasser flüssig etwa 7 mal stärker absorbiert als gasförmig[3]). Ferner fand er bei spektrometrischen Versuchen über die Absorption von Äther, Benzol und Schwefelkohlenstoff einen qualitativen Unterschied zwischen der Absorption in flüssigem und in gasförmigem Zustande[4]). Er machte daran anschließend auch Versuche über die Änderung der Absorption der Gase mit dem Druck. Er fand nur geringe Änderungen mit dem Druck, da er diesen nur innerhalb enger Grenzen variierte. Im Jahre 1901 machte Ångström weitere Versuche, bei denen er zwei hintereinander stehende Absorptionsrohre benutzte[5]). Er zeigte, daß die Absorption außer von dem Produkt aus Schichtdicke und Partialdruck auch in hohem Maße vom Gesamtdruck abhängt. Das gleiche Resultat erhielt Koch[6]). Außer der quantitativen Änderung der Absorption beobachtete Ångström eine Verbreiterung der Absorptionsbanden mit wachsendem Partialdruck, die Paschen schon 1894 vermutet hatte[7]). Diese Tatsache wurde durch Messungen von Schäfer bestätigt, der spektrometrische Untersuchungen der Kohlensäurebanden bei 2,7 μ und 4,3 μ anstellte und bei einer Steigerung des Druckes eine starke Verbreiterung der Banden erhielt[8]). Seine Resultate scheinen jedoch, wie sich durch Vergleich mit den späteren Messungen von E. v. Bahr[9]) ergibt, durch eine zu große Breite des Spaltes und der Thermosäule sowie durch Unreinheit des Spektrums beeinflußt.

---

[1]) J. Desains, Pogg. Ann. **131**, 491, 1867. — [2]) J. Tyndall, Phil. Trans. of the R. S. **1**, 291, 1882. — [3]) K. Ångström, Wied. Ann. **39**, 289, 1890. — [4]) Ders., Phys. Review **1**, 610, 1892. — [5]) K. Ångström, Drud. Ann. **6**, 163, 1901. — [6]) J. Koch, Oefversikt af K. Vetensk. Akad. Förh. **58**, 331, 1901. — [7]) F. Paschen, Wied. Ann. **51**, 34, 1894. — [8]) Cl. Schäfer, Drud. Ann. **16**, 93, 1905. — [9]) E. v. Bahr, Diss. Upsala 1908; Ann. d. Phys. **29**, 780, 1909; ebend. **33**, 585, 1910.

Rubens und Ladenburg [1]) wiesen darauf hin, daß man aus allen bisher erwähnten Messungen nicht auf die Absorption der Erdstrahlung in der Atmosphäre schließen darf, da sie alle nur die kurzwelligen Absorptionsgebiete der Kohlensäure betreffen und für die Absorption der Erdstrahlung das von Rubens und Aschkinass [2]) entdeckte Absorptionsgebiet bei 14,7 μ fast allein in Frage kommt. Sie stellten Versuche über das Verhalten dieses Absorptionsstreifens in der Abhängigkeit vom Partialdruck an und stellten fest, daß bei konstantem Gesamtdruck die Absorption wesentlich von dem Produkt von Schichtdicke und Partialdruck abhängt.

Alle bisher erwähnten Versuchsergebnisse ließen sich durch die Annahme erklären, daß außer der Anzahl der absorbierenden Moleküle auch noch ihr Abstand für die Absorption maßgebend wäre. Da es sich um einen elektromagnetischen Vorgang handelt, muß man annehmen, daß sich die einzelnen schwingenden Teile gegenseitig beeinflussen und das um so mehr, je näher sie einander sind. Planck hat diesen Einfluß der räumlichen Dichte der schwingungsfähigen Teile theoretisch untersucht [3]) und kommt zu dem Resultate, daß mit wachsendem Druck die Absorption zunehmen muß. Die übrigen Resultate der Planckschen Theorie lassen sich nicht ohne weiteres auf die Absorption der wirklichen Gase anwenden, da in den meisten Fällen die Absorptionsspektra der Gase aus sehr vielen feinen Linien bestehende Bandenspektra zu sein scheinen. Da es nun nur auf den gegenseitigen Abstand der schwingungsfähigen Teile ankommen sollte, so hätte man erwarten müssen, daß der Zusatz eines indifferenten Gases, welches selbst weder absorbiert noch das absorbierende Gas chemisch beeinflußt, keinen Einfluß auf die Absorption hätte. Dies ist jedoch keineswegs der Fall. Daß unter Umständen der Zusatz eines indifferenten Gases die Absorption stark beeinflussen kann, zeigen schon Versuche von Dufour [4]) und Wood [5]). Dufour

---

[1]) H. Rubens und E. Ladenburg, Verh. d. D. Phys. Ges. 7, 170, 1905. — [2]) H. Rubens u. E. Aschkinass, Wied. Ann. 64, 584, 1898. — [3]) M. Planck, Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. zu Berlin 1903, I, 480. — [4]) A. Dufour, C. R. 145, 173 u. 757, 1907. — [5]) R. W. Wood, Astroph. Journ. 26, 41, 1907.

fand Veränderungen im Absorptionspektrum von Stickstoffdioxyd und Bromdampf bei Zusatz von Kohlensäure, Luft oder Wasserstoff. Wood fand Ähnliches bei den Absorptionsbanden des Quecksilberdampfes. Ångström machte nun Versuche, um den Einfluß eines indifferenten Gases auf die Absorption ultraroter Strahlung durch Gase zu untersuchen [1]). Die ersten von Bolinder ausgeführten Versuche ergaben eine starke Zunahme der Absorption der Kohlensäure bei Zusatz von selbst nicht absorbierender Luft. Bei den weiteren Versuchen wurden zwei hintereinander gestellte Absorptionsrohre benutzt, deren Länge 3 bzw. 30 cm betrug. Es wurde zunächst die Absorption bestimmt, die man erhielt, wenn das kürzere Rohr bis zu einem gewissen Druck mit Kohlensäure gefüllt, das längere dagegen leer war. Ließ man dann die Kohlensäure sich auf beide Absorptionsrohre ausbreiten, so erhielt man für die Absorption einen um 25 bis 30 Proz. kleineren Wert. Ließ man dann aber Luft oder Wasserstoff zuströmen, so daß der Gesamtdruck wieder auf den ursprünglichen Wert zurückkehrte, so erhielt man wieder dieselbe Absorption wie zu Anfang. Es zeigte sich also, daß die Absorption außer von dem Produkt aus Schichtdicke und Partialdruck auch vom Gesamtdruck abhängig ist, dagegen unabhängig vom Partialdruck und von der Natur des zugefügten Gases. Durch spektrometrische Aufnahme der Absorptionskurven stellte Ångström fest, daß die Zunahme der Absorption auf einer Veränderung der Intensität der Absorptionsbanden beruhte, daß sie aber ihre Form nicht änderten.

Dasselbe Verhalten wurde durch sorgfältige Untersuchungen von Fräulein E. v. Bahr bei einer sehr großen Anzahl von absorbierenden Gasen gefunden [2]). Hauptsächlich untersuchte sie die Zunahme der Absorption bei konstanter Substanzmenge mit wachsendem Druck und fand, daß bei allen Gasen die Absorption sich mit wachsendem Druck einem bestimmten Maximalwert nähert, der bei verschiedenen Gasen bei verschieden großem Druck erreicht wird. Die Tatsache, daß sie bei Ätherdampf, Methyl-

[1]) K. Ångström, Arkiv för Matematik, Astronomi och Fysik 4, Nr. 30, 1908. — [2]) E. v. Bahr, l. c.

äther, Benzol und Methylalkohol keine Änderung der Absorption mit dem Druck findet, erklärt sie damit, daß bei diesen Körpern die Maximalabsorption schon bei sehr kleinen Drucken erreicht wird.

Zweck der vorliegenden Untersuchung ist es, das Verhalten des für die ARRHENIUSsche Theorie wichtigen Absorptionsstreifens der Kohlensäure bei 14,7 μ bei Änderungen des Druckes und Partialdruckes zu untersuchen. Im Anschluß daran wurden auch die Absorptionsstreifen der Kohlensäure bei 4,3 μ und 2,7 μ noch einmal einer genauen Prüfung unterzogen.

Versuchsanordnung.

Ebenso wie bei ÅNGSTRÖMS Versuchen wurden zwei hintereinander gestellte Absorptionsgefäße von verschiedener Länge benutzt. Die Strahlung einer Nernstlampe N wurde von einem Hohlspiegel H_1 durch die Absorptionsrohre $R_1 R_2$ geschickt, und zwar so, daß in dem engsten Fenster der Absorptionsrohre ein reelles Bild des Nernststiftes entstand. Dieses wurde durch einen Planspiegel P und einen zweiten Hohlspiegel H_2 auf dem Spalt eines Spiegelspektrometers S_1 abgebildet. Der andere Spalt S_2 des Spektrometers wurde von einem Hohlspiegel H_3 auf der Lötstelle des Thermoelementes eines Mikroradiometers M abgebildet.

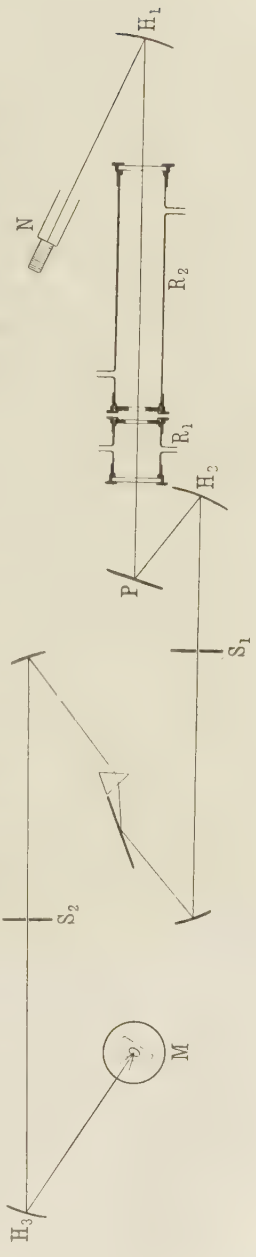
Die Nernstlampe brannte mit 110 Volt und 1 Amp. Um Spannungsschwankungen zu vermeiden, wurde sie aus der Akkumulatorenbatterie gespeist. Außerdem wurde die Spannung dauernd mit Hilfe eines Milliamperemeters kontrolliert. Die Intensität zeigte bei 14,7 μ sehr befriedigende Konstanz. Bei 2,7 μ und 4,3 μ zeigten sich gelegentlich kleine Schwankungen.

Die Absorptionsgefäße waren Glasrohre von 4 cm innerer Weite. An den Enden waren Messingverschraubungen aufgekittet, mit deren Hilfe die als Verschlußplatten benutzten Sylvinplatten luftdicht aufgeschraubt wurden. Zur Abdichtung dienten gefettete Gummiringe. Zu Anfang ergaben sich Schwierigkeiten dadurch, daß diese gefetteten Gummiringe an den polierten Flächen nicht genügend Reibung hatten und bei evakuierten Gefäßen durch den äußeren Luftdruck langsam nach innen gedrückt wurden. Dem konnte durch schmale Messingringe abgeholfen werden, die von innen gegen die Gummiringe gelegt wurden. Von den Sylvinplatten waren zwei kreisförmig von 42 mm Durchmesser und 4,0 bzw. 4,2 mm Dicke. Die beiden anderen waren rechteckig, ihre Dimensionen waren 1,2 . 2 cm bzw. 2,1 . 2,1 cm, ihre Dicke 38 bzw. 36 mm. Die innere Länge der Absorptionsgefäße betrug 6,3 und 21,4 cm.

Das benutzte Spektrometer war ein Spiegelspektrometer mit Wadsworthanordnung zur Erhaltung der Minimalablenkung [1]). Als Prisma diente bei den Messungen bei 14,7 μ ein Sylvinprisma, bei den übrigen Messungen ein Flußspatprisma. Das Sylvinprismahatte folgende Dimensionen: Brechender Winkel 55° 1′, Länge der brechenden Kante 5,0 cm, Breite der Seitenfläche 4,8 cm. Beim Flußspatprisma waren die entsprechenden Größen: 60° 0′, 2,9 cm, 3,9 cm. Die Dispersionskurve des Sylvinprismas wurde nach den Dispersionsbestimmungen von PASCHEN [2]) berechnet.

Als Klappschirm vor dem Spalt des Spektrometers diente bei den Messungen bei 14,7 μ eine Flußspatplatte, bei 2,7 μ eine Blechklappe. Bei 4,3 μ wurden zwei 1 mm dicke Glasplatten mit dazwischen gelegtem, 0,25 mm dickem klaren Celluloid benutzt. Diese Klappe absorbiert bei 4,3 μ nahezu vollständig, jedenfalls stärker, als eine Glasplatte von der gleichen Dicke. Daß die Klappe von der untersuchten Strahlung noch 3 bis 4 Proz. durchläßt, bedingt keinen Fehler für die Absorptionsmessungen, sie gibt aber ein sehr viel reineres Spektrum als eine Blechklappe, da die Nernstlampe sehr viel Energie in Form der kürzeren Wellen ausstrahlt.

Das Mikroradiometer hatte die von H. SCHMIDT angegebene Form [3]). Es wurden zuerst Versuche gemacht, die Empfindlichkeit des Mikroradiometers durch Benutzung der von HAKEN gefundenen Silbertellur-



[1]) L. WADSWORTH, Phil. Mag. (5) **38**, 337—351, 1894. — [2]) F. PASCHEN, Ann. d. Phys. **26**, 120, 1908. — [3]) H. SCHMIDT, Diss., Berlin 1909; Ann. d. Phys. **29**, 1001, 1909.

legierungen von sehr hoher Thermokraft empfindlicher zu machen [1]). Wegen des zu großen Widerstandes dieser Legierungen gelang es nicht, die Empfindlichkeit auf diese Weise zu erhöhen. Das Instrument war zur Konzentration der Strahlen mit einem Konus und zur Vermeidung von Störungen durch Luftdruckschwankungen in der von Rubens und Hollnagel angegebenen Weise mit einer luftdicht schließenden Glocke versehen [2]). Als Verschlußplatte diente eine Steinsalzplatte von 0,8 mm Dicke. Da, wie Rubens und Wood gezeigt haben, Ruß schon bei 12 μ eine recht große Durchlässigkeit besitzt, wurde die Lötstelle des Mikroradiometers mit Ruß und Natronwasserglas geschwärzt [3]).

Der Ausschlag des Mikroradiometers mit Steinsalzplatte betrug 700 mm für die Strahlung einer Kerze in 2 m Abstand bei 2,5 m Skalenabstand. Die Ruhelage des Instrumentes war so, daß nur selten zwei Ablesungen unter denselben Bedingungen um mehr als 0,3 mm voneinander abwichen.

Die Reinheit des Spektrums wurde bei 14,7 μ dadurch kontrolliert, daß eine Glasplatte in den Strahlengang eingeschaltet wurde. Es ergab dann das Aufziehen der Verschlußklappe keinen Ausschlag des Mikroradiometers.

Zum Evakuieren der Absorptionsgefäße diente eine Wasserstrahlpumpe und eine Toeplersche Quecksilberpumpe. Der Druck wurde mit einem Quecksilbermanometer gemessen.

Die Kohlensäure wurde aus Marmor und verdünnter Salzsäure hergestellt. Um sie von Wasserdampf zu befreien, wurde sie langsam durch konzentrierte Schwefelsäure geleitet. Der Wasserstoff wurde aus Zink und verdünnter Schwefelsäure hergestellt und durch langsames Durchleiten durch Kalilauge und konzentrierte Schwefelsäure von Kohlensäure und Wasserdampf befreit. Ebenso wurde die zugeleitete Luft durch Kalilauge und konzentrierte Schwefelsäure von Kohlensäure befreit und getrocknet. Durch besondere Versuche wurde festgestellt, daß die so behandelte Luft und der Wasserstoff an den Stellen der Kohlensäurebanden keine Absorption zeigten.

---

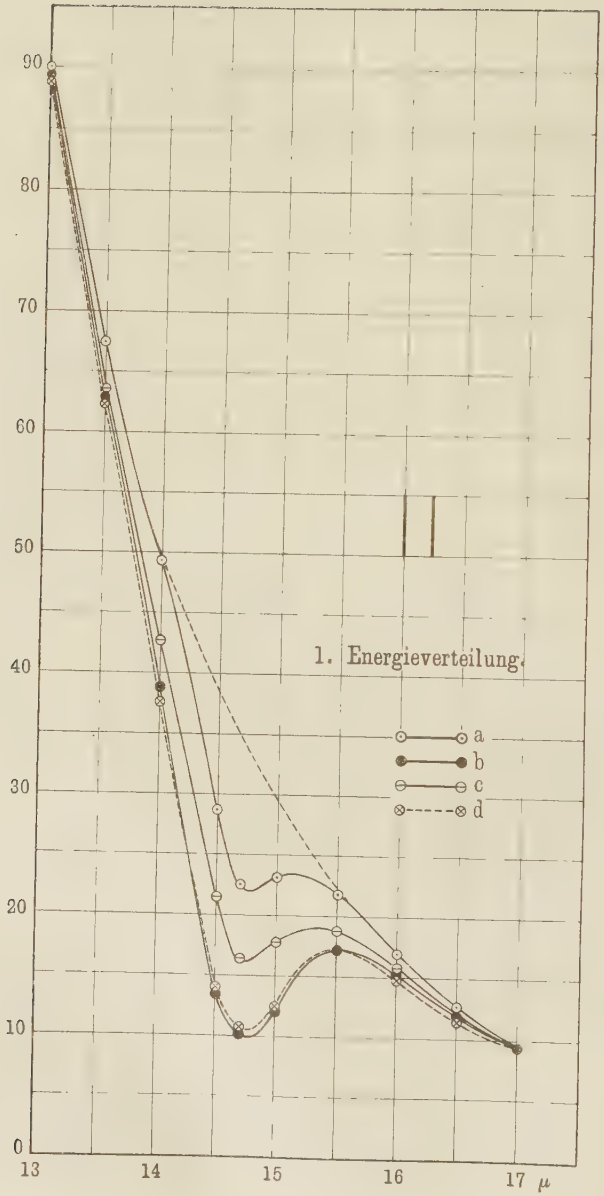
[1]) W. Haken, Diss., Berlin 1909. — [2]) H. Rubens und H. Hollnagel, Phil. Mag. (6) 19, 764, 1910. — [3]) H. Rubens und R. W. Wood, Sitzungsber. der k. Akad. d. Wissensch. zu Berlin 1910, S. 1132.

Ausführung der Messungen.

Die Messungen wurden in folgender Weise ausgeführt: Zunächst wurden beide Rohre evakuiert und die Energieverteilung aufgenommen. Hierauf wurden die Rohre bis zu bestimmten Drucken mit Kohlensäure, teilweise unter Zusatz von trockener Luft oder Wasserstoff, gefüllt und die Energieverteilung von neuem aufgenommen. Zum Schluß wurde an einigen Punkten kontrolliert, daß die Intensität der Strahlungsquelle sich nicht geändert hatte.

Da die Strahlung in der Versuchsanordnung einen ziemlich langen Weg in der Luft zurückzulegen hat, der in diesem Falle 260 cm betrug, so zeigen sich in allen Energiekurven Einsenkungen, die von der Absorption der Kohlensäure und des Wasserdampfes in der Luft herrühren. Die Berechnung der prozentischen Absorption aus den Energiekurven geschah in der Weise, daß diese Einsenkungen durch eine glatte Kurve überbrückt wurden und die Absorption in Prozenten der Ordinaten dieser Kurve berechnet wurde. Die Notwendigkeit der Anwendung dieses Verfahrens, das von Paschen[1]) angegeben und auch von Rubens und Aschkinass, Rubens und Ladenburg und Schäfer bei ihren Absorptionsmessungen angewandt ist, ergibt sich aus der Tatsache, daß alle Erscheinungen darauf hindeuten, daß die ultraroten Absorptionsspektra aus feinen Linien bestehende Bandenspektra sind. Auch bei Anwendung der größten bisher erreichbaren Dispersion gelingt es nicht, die einzelnen Linien zu trennen. Infolgedessen kann man auch für eine bestimmte Wellenlänge keinen bestimmten Extinktionskoeffizienten messen, und man erhält verschiedene Absorptionen für eine Strahlung, die schon teilweise durch Kohlensäure absorbiert ist, und eine solche, bei der dies nicht der Fall ist. Um vergleichbare Resultate zu erhalten, muß man alles auf denselben Anfangszustand der zu absorbierenden Strahlung beziehen, und als solcher eignet sich der einer Strahlung, von der noch nichts durch Kohlensäure absorbiert ist. Dies erreicht man, indem man in der oben angegebenen Weise die Einsenkung in der Energiekurve durch eine glatte Kurve überbrückt. Man erhält dann freilich die Absorption für eine etwas dickere Kohlensäure-

[1]) F. Paschen, Wied. Ann. 51, 4, 1894.


90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
13
14
15
16
17 μ
1. Energieverteilung
a
b
c
d

schicht, als aus dem Rohrinhalt berechnet, doch spielt dieser Fehler nur eine geringe Rolle.

Da Ångström und E. v. Bahr ihre Absorptionswerte nicht in dieser Weise berechnen, so sind die absoluten Absorptionswerte nicht ohne weiteres mit denen dieser Beobachter zu vergleichen. Für die Beurteilung der quantitativen und qualitativen Änderung der Absorption mit dem Druck ist die Art der Berechnung ziemlich belanglos.

Beobachtungsresultate.

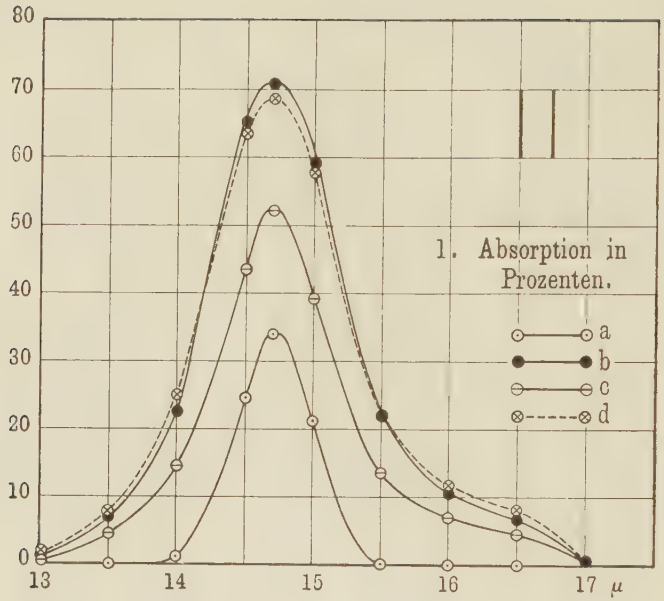
Sämtliche Messungen wurden mehrfach, an verschiedenen Tagen, gemacht. Die an verschiedenen Tagen erhaltenen Resultate zeigen sehr gute Übereinstimmung, insbesondere treten die Unterschiede im Einfluß der Druckerhöhung, je nachdem der Druck durch Kompression auf kleineres Volumen oder durch Zusatz von Luft oder von Wasserstoff erhöht wird, in sämtlichen Meßreihen hervor.

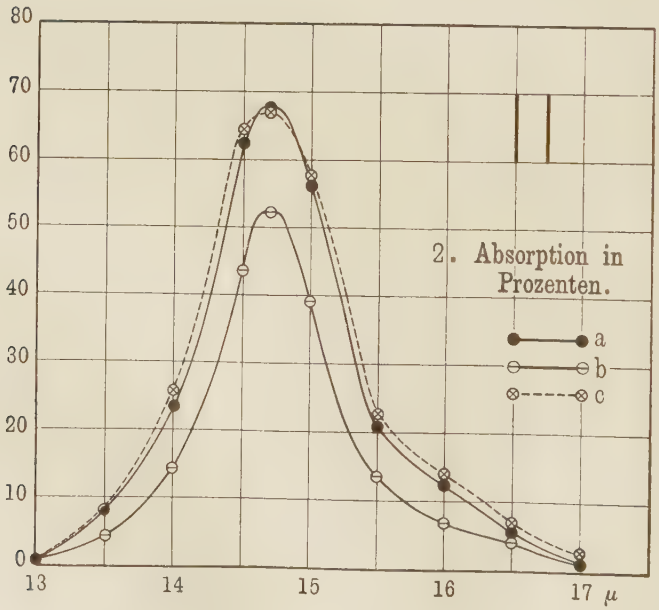
Messungen bei 14,7 μ.

Die Spaltbreite betrug bei diesen Messungen 0,6 mm und entsprach im Spektrum einem Wellenlängenintervall von 0,25 μ. Sie ist bei sämtlichen Kurven eingezeichnet. Die im folgenden mitgeteilten Tabellen entsprechen Meßreihen von folgender Art: Es wurde zunächst das kürzere Absorptionsrohr mit Kohlensäure

1. Energieverteilung (Ausschlag in mm).

Wellenlänge μ	a. Vakuum	b. 20 cm CO_2 $l = 6{,}3$ cm	c. 4,55 cm CO_2 $l = 27{,}7$ cm	d. 4,55 ccm CO_2 + 15,45 cm Luft $l = 27{,}7$ cm
13,0	90,0	89,4	89,4	88,7
13,5	67,5	62,9	64,4	62,4
14,0	49,2	38,8	42,6	37,6
14,5	28,8	13,3	21,5	14,0
14,7	22,6	10,1	16,3	10,7
15,0	23,1	12,0	17,8	12,5
15,5	21,9	17,1	18,8	17,1
16,0	16,9	15,1	15,7	14,9
16,5	12,6	11,8	12,0	11,5
17,0	9,3	9,4	9,3	9,4


80
70
60
50
40
30
20
10
0
13
14
15
16
17 μ
1. Absorption in Prozenten.
a
b
c
d


80
70
60
50
40
30
20
10
0
13
14
15
16
17 μ
2. Absorption in Prozenten.
a
b
c

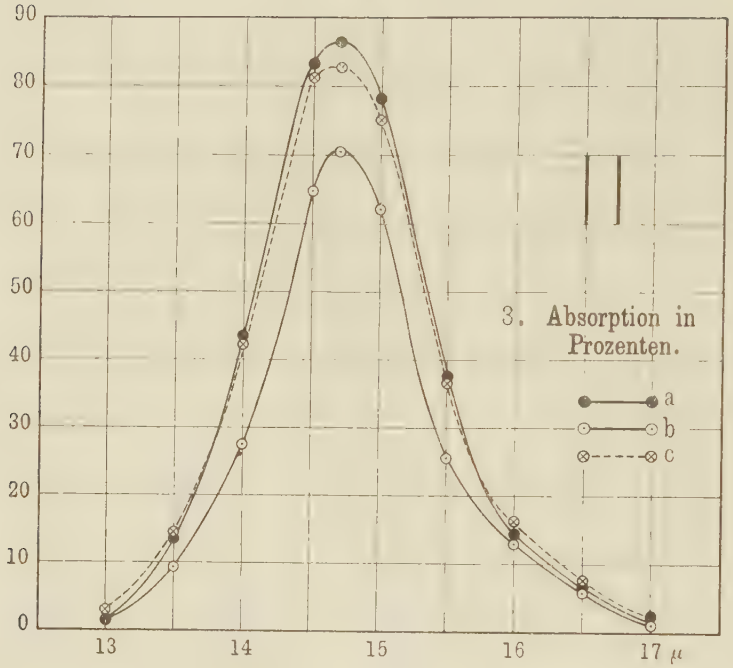
bis zu einem bestimmten Druck gefüllt und die Absorption gemessen. Dann wurden beide Rohre mit Kohlensäure von geringerem Druck gefüllt, und zwar so, daß das Produkt aus Druck und Schichtdicke dasselbe blieb, und die Absorption wieder gemessen. Endlich wurde die Absorption bestimmt, nachdem der Druck durch Zuführung von Luft oder Wasserstoff wieder auf den ursprünglichen Wert gebracht worden war.

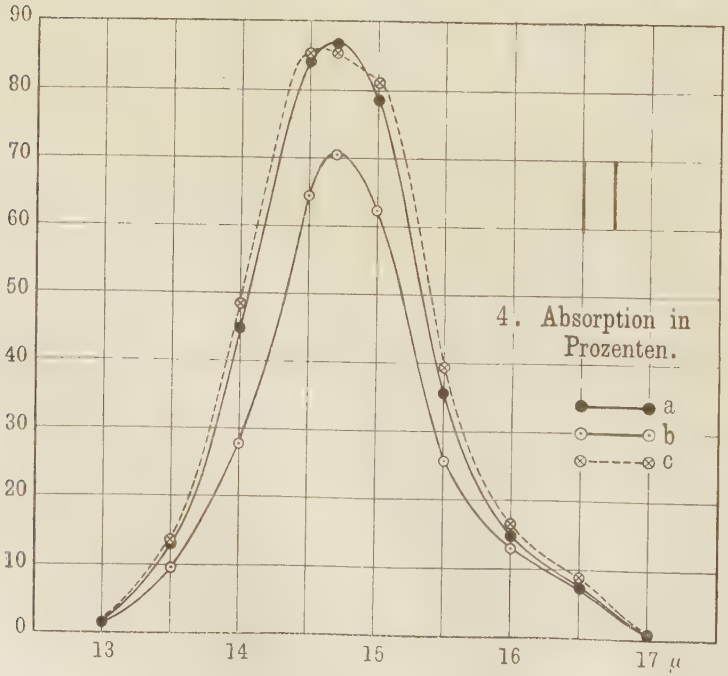
1. Absorption in Prozenten.

Wellenlänge μ	a. Kohlensäure der Luft	b. 20 cm CO_2 $l = 6{,}3$ cm	c. 4,55 cm CO_2 $l = 27{,}7$ cm	d. 4,55 cm CO_2 + 15,45 cm Luft $l = 27{,}7$ cm
13,0	—	0,7	0,6	1,4
13,5	—	6,8	4,6	7,6
14,0	1,2	22,6	14,4	25,0
14,5	24,6	65,2	43,8	63,4
14,7	34,0	70,4	52,2	68,6
15,0	21,4	59,2	39,4	57,6
15,5	—	22,0	13,8	22,0
16,0	—	10,6	6,6	11,8
16,5	—	6,4	4,6	8,8
17,0	—	—	1,0	—

2. Absorption in Prozenten.

Wellenlänge μ	a. 20 cm CO_2 $l = 6{,}3$ cm	b. 4,55 cm CO_2 $l = 27{,}7$ cm	c. 4,55 cm CO_2 + 15,45 cm H_2 $l = 27{,}7$ cm
13,0	0,4	0,6	0,6
13,5	8,0	4,6	8,2
14,0	23,8	14,4	25,8
14,5	62,4	43,8	64,4
14,7	67,6	52,2	67,2
15,0	56,2	39,4	57,4
15,5	20,8	13,8	22,6
16,0	12,4	6,6	14,0
16,5	3,4	4,6	5,2
17,0	2,0	1,0	3,0


90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
13
14
15
16
17 μ
3. Absorption in Prozenten.
a
b
c


90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
13
14
15
16
17 μ
4. Absorption in Prozenten.
a
b
c

Bei der ersten Meßreihe ist außer der Absorption in Prozenten auch die Energieverteilung angegeben. Die zusammengehörigen Kurven und Tabellen tragen gleiche Ziffern und Buchstaben.

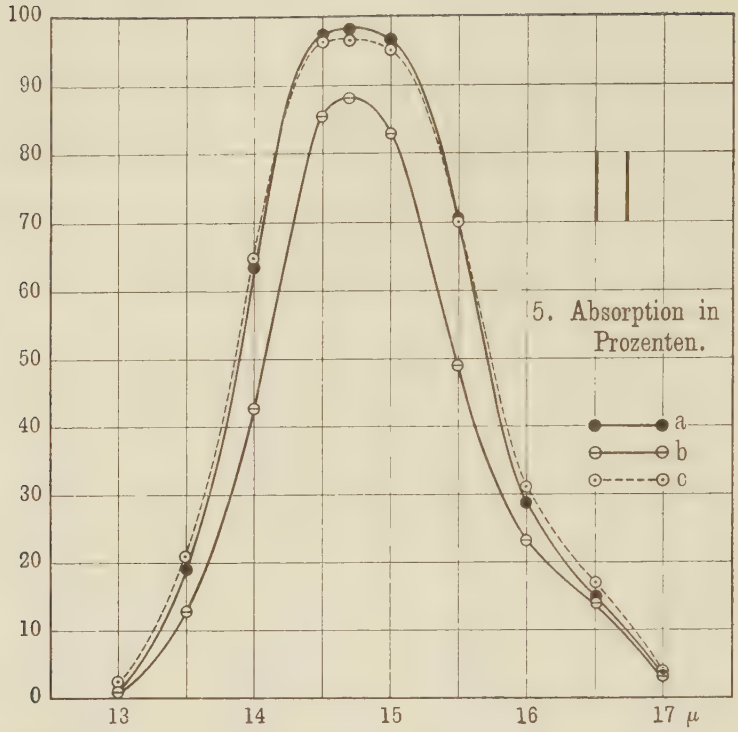
Die Tabellen 1 bis 6 zeigen Meßreihen von der angegebenen Art mit einem Anfangsdruck von 20 cm Quecksilber bei 1 und 2, 40 cm bei 3 und 4, 75 cm bei 5 und 6. Die Druckerhöhung

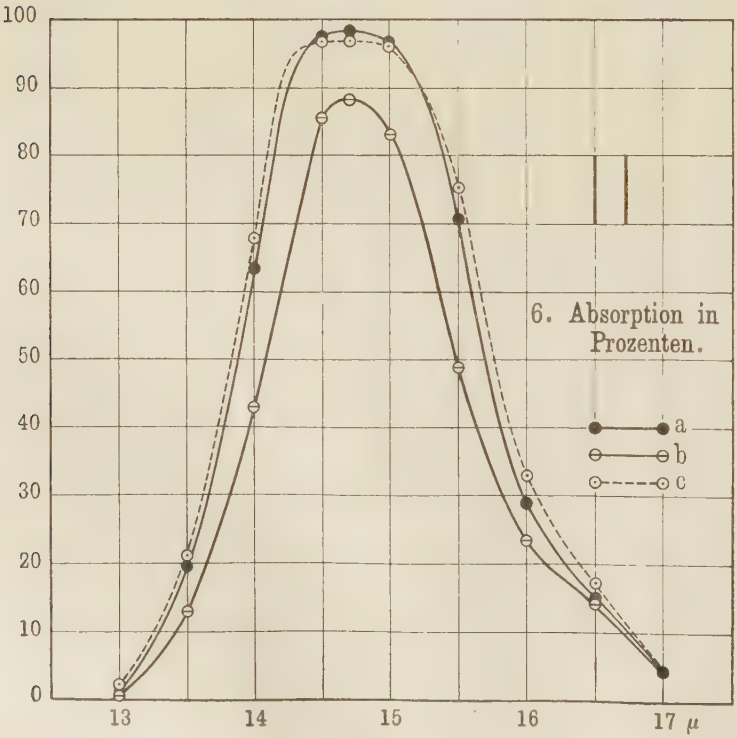
3. Absorption in Prozenten.

Wellenlänge μ	a. 40 cm CO_2 $l = 6{,}3$ cm	b. 9,1 cm CO_2 $l = 27{,}7$	c. 9,1 cm CO_2 + 30,9 cm Luft $l = 27{,}7$ cm
13,0	1,8	1,4	3,0
13,5	13,6	9,6	14,4
14,0	43,6	27,8	42,2
14,5	83,4	64,6	81,6
14,7	86,2	70,4	82,6
15,0	78,2	62,0	75,2
15,5	37,6	25,8	36,2
16,0	14,4	13,0	16,2
16,5	5,8	7,6	6,6
17,0	2,8	1,0	5,6

4. Absorption in Prozenten.

Wellenlänge μ	a. 40 cm CO_2 $l = 6{,}3$ cm	b. 9,1 cm CO_2 $l = 27{,}7$ cm	c. 9,1 cm CO_2 + 30,9 cm H_2 $l = 27{,}7$ cm
13,0	1,6	1,4	1,6
13,5	13,4	9,6	13,8
14,0	44,4	27,8	48,4
14,5	84,2	64,6	85,4
14,7	86,6	70,4	85,4
15,0	78,2	62,0	80,6
15,5	35,6	25,8	39,6
16,0	14,8	13,0	16,6
16,5	6,8	7,6	9,0
17,0	1,0	1,0	1,0


100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
13
14
15
16
17 μ
5. Absorption in Prozenten.
a
b
c


100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
13
14
15
16
17 μ
6. Absorption in Prozenten.
a
b
c

wurde bei 1, 3 und 5 durch Zuführung der Luft, bei 2, 4 und und 6 durch Wasserstoff bewirkt. l bedeutet die Schichtdicke.

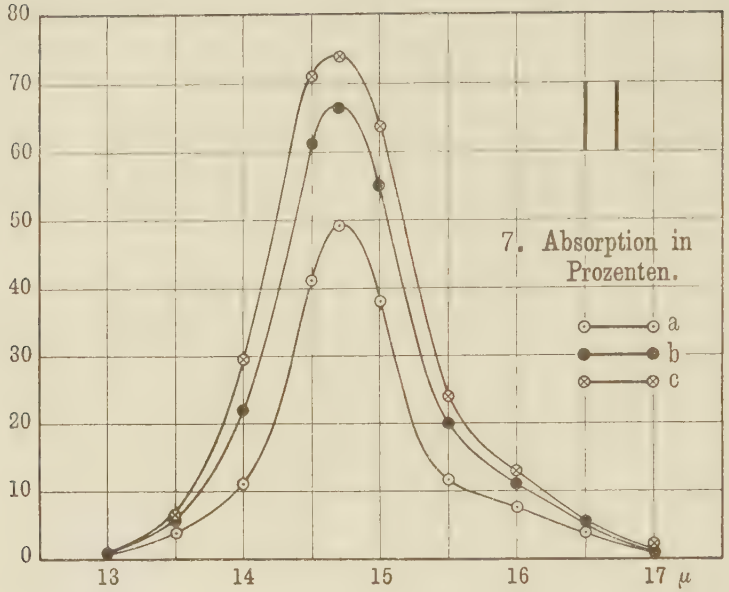
Die Absorptionswerte a. der Tabelle 1 geben die Absorption der in der Zimmerluft enthaltenen Kohlensäure an. In die Energieverteilungskurve zu 1 ist die Überbrückung der durch diese Absorption bewirkten Einsenkung in der Energiekurve eingezeichnet, mit deren Hilfe die Absorption berechnet ist. Die

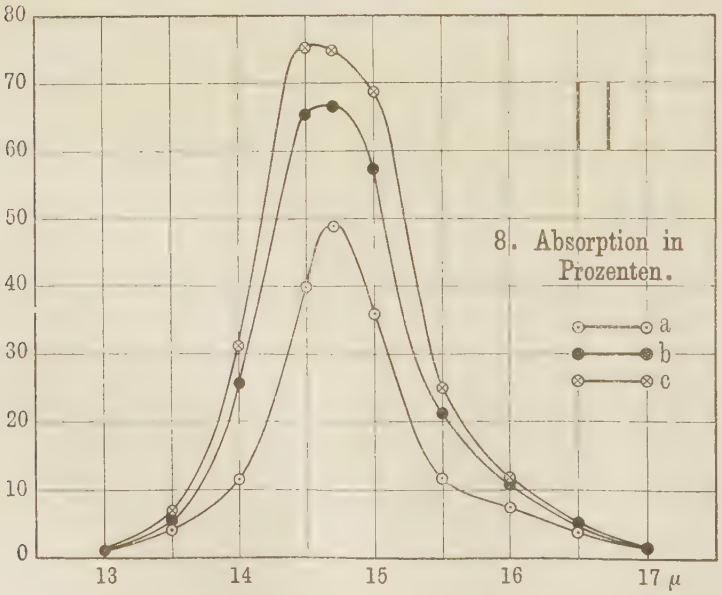
5. Absorption in Prozenten.

Wellenlänge μ	a. 75 cm CO_2 $l = 6{,}3$ cm	b. 17,1 cm CO_2 $l = 27{,}7$ cm	c. 17,1 cm CO_2 + 57,9 cm Luft $l = 27{,}7$ cm
13,0	1,0	0,6	2,4
13,5	19,8	12,6	21,0
14,0	63,4	42,6	64,8
14,5	97,4	85,6	96,4
14,7	98,0	88,0	96,6
15,0	96,4	82,8	95,4
15,5	70,4	48,8	70,0
16,0	28,8	23,4	30,6
16,5	15,0	14,2	17,4
17,0	4,0	4,0	3,0

6. Absorption in Prozenten.

Wellenlänge μ	a. 75 cm CO_2 $l = 6{,}3$ cm	b. 17,1 cm CO_2 $l = 27{,}7$ cm	c. 17,1 cm CO_2 + 57,9 cm H_2 $l = 27{,}7$ cm
13,0	1,0	0,6	2,0
13,5	19,8	12,6	21,0
14,0	63,4	42,6	67,8
14,5	97,4	85,6	97,0
14,7	98,0	88,0	96,8
15,0	96,4	82,8	95,8
15,5	70,4	48,8	75,2
16,0	28,8	23,4	32,6
16,5	15,0	14,2	17,4
17,0	4,0	4,0	4,0


80
70
60
50
40
30
20
10
0
13
14
15
16
17 μ
7. Absorption in Prozenten.
a
b
c


80
70
60
50
40
30
20
10
0
13
14
15
16
17 μ
8. Absorption in Prozenten.
a
b
c

Reihen 1 bis 6 zeigen, daß auch bei diesem Absorptionsstreifen die Absorption keineswegs dem Beerschen Gesetze folgt, sondern außer vom Produkt aus Schichtdicke und Partialdruck auch in hohem Maße vom Gesamtdruck abhängig ist. Er verhält sich also ebenso, wie es Ångström und E. v. Bahr für die kurzwelligen Absorptionsbanden gefunden haben. Nur in einer Beziehung unterscheidet er sich davon. Bei den kurzwelligen Streifen

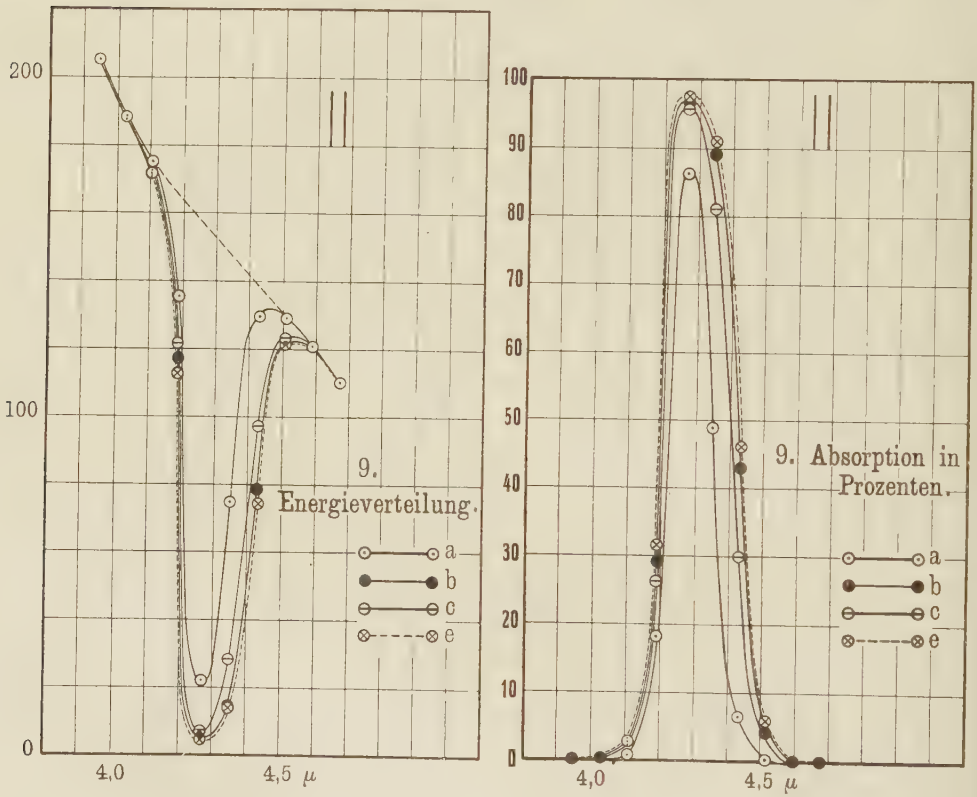
7. Absorption in Prozenten.

Wellenlänge μ	a. 4 cm CO_2 $l = 21{,}4$ cm	b. 4 cm CO_2 + 30 cm Luft $l = 21{,}4$ cm	c. 4 cm CO_2 + 60 cm Luft $l = 21{,}4$ cm
13,0	0,8	0,9	0,9
13,5	4,0	6,0	6,6
14,0	11,0	22,0	29,6
14,5	41,0	61,2	71,2
14,7	49,4	66,2	73,6
15,0	38,0	55,0	63,8
15,5	11,8	20,0	24,0
16,0	7,6	11,2	13,0
16,5	4,0	4,8	4,8
17,0	1,0	2,2	2,2

8. Absorption in Prozenten.

Wellenlänge μ	a. 4 cm CO_2 $l = 21{,}4$ cm	b. 4 cm CO_2 + 30 cm H_2 $l = 21{,}4$ cm	c. 4 cm CO_2 + 60 cm H_2 $l = 21{,}4$ cm
13,0	0,8	0,8	1,0
13,5	4,0	5,8	7,0
14,0	11,6	25,8	31,2
14,5	40,0	65,2	75,4
14,7	48,8	66,4	74,6
15,0	36,0	57,2	68,2
15,5	11,8	21,4	24,6
16,0	7,6	11,4	12,0
16,5	4,0	4,0	4,0
17,0	1,0	2,2	2,2

war gefunden worden, daß es gleichgültig ist, ob man den Gesamtdruck durch Kompression auf ein kleineres Volumen oder durch Hinzufügung von Luft oder von Wasserstoff erhöht. Wenn die Absorption in diesen Fällen auch annähernd die gleiche ist, so zeigen die Meßreihen doch einen deutlichen Unterschied, der außerhalb der Versuchsfehler liegt, da er in sämtlichen auf-



genommenen Kurven auftritt. Im Falle der Zufügung von Luft sieht man, daß die Absorptionskurve flacher ist als im Falle der reinen Kohlensäure. Die maximale Absorption ist deutlich kleiner, an den Rändern des Streifens dagegen ist die Absorption etwas größer als bei der reinen Kohlensäure. Dasselbe Verhalten zeigt sich auch schon in den Messungen von RUBENS und LADENBURG angedeutet. Noch größer ist die Abweichung beim Wasserstoff.

Hier zeigt sich eine deutliche qualitative Änderung der Absorption. Während die Absorption bei Zufügung von Wasserstoff in allen übrigen Punkten der Bande größer ist, ist sie in der unmittelbaren Nähe des Maximums kleiner. Die Spitze des Streifens wird hierdurch abgeflacht und das Maximum etwas nach kürzeren Wellen verschoben. Um dies näher zu untersuchen, wurden Messungen gemacht, bei denen die Kohlensäure unter

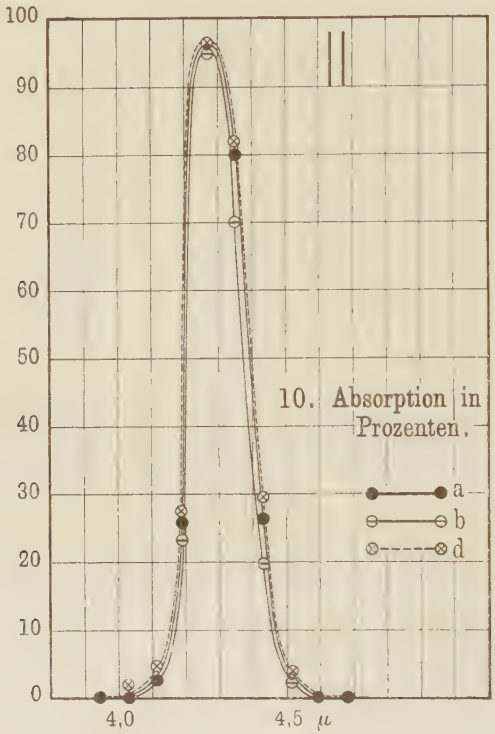
9. Energieverteilung.

Wellenlänge μ	a. Vakuum	b. 40 cm CO_2 $l = 6{,}3$ cm	c. 9,1 cm CO_2 $l = 27{,}7$ cm	d. 9,1 cm CO_2 + 30,9 cm Luft $l = 27{,}7$ cm	e. 9,1 cm CO_2 + 30,9 cm H_2 $l = 27{,}7$ cm
3,95	203,2	203,2	203,2	203,2	203,2
4,03	188,1	188,1	188,1	187,9	187,6
4,11	175,7	171,2	172,3	170,8	170,4
4,19	135,6	117,0	121,2	116,8	112,8
4,27	21,6	4,8	6,0	4,4	4,0
4,35	74,8	15,6	28,4	14,6	13,4
4,43	129,2	78,8	96,8	78,8	74,8
4,51	128,8	122,3	126,4	120,8	120,8
4,59	120,6	120,6	120,6	120,6	120,6
4,67	110,2	110,2	110,2	110,2	110,2

9. Absorption in Prozenten.

Wellenlänge μ	a. Kohlensäure der Luft	b. 40 cm CO_2 $l = 6{,}3$ cm	c. 9,1 cm CO_2 $l = 27{,}7$ cm	d. 9,1 cm CO_2 + 30,9 cm Luft $l = 27{,}7$ cm	e. 9,1 om CO_2 + 30,9 cm H_2 $l = 27{,}7$ cm
3,95	—	—	—	—	—
4,03	—	—	—	0,4	0,2
4,11	0,6	2,8	2,4	3,0	3,4
4,19	18,2	29,2	26,2	29,4	31,8
4,27	86,2	97,0	96,2	97,2	97,4
4,35	49,0	89,4	80,6	89,8	90,8
4,43	6,2	43,0	30,0	43,2	46,0
4,51	—	5,6	4,2	6,4	6,2
4,59	—	—	—	—	—
4,67	—	—	—	—	—

einem im Verhältnis zum Gesamtdruck geringeren Partialdruck stand. Es war zu erwarten, daß dann der Unterschied zwischen dem Einfluß von Luft und Wasserstoff deutlicher hervortreten würde. Daß dies tatsächlich der Fall ist, zeigen die Meßreihen 7 und 8, welche die Absorption von 4 cm Kohlensäure im längeren Absorptionsrohr zunächst allein, dann unter Zusatz von 30 und 60 cm Luft bzw. Wasserstoff darstellen. Während im Falle der



Luft die Absorptionskurve ihren Charakter behält, tritt beim Wasserstoff wieder eine Verschiebung des Maximums nach kürzeren Wellen und eine Abflachung der Spitze der Absorptionskurve auf. Außerdem sind die Absorptionswerte im Falle des Wasserstoffs größer.

Die Tatsache, daß die Absorption der Kohlensäure mit abnehmendem Druck stark abnimmt, auch wenn man das Produkt aus Schichtdicke und Partialdruck konstant hält, ist für die

Arrheniussche Theorie sehr ungünstig, wie schon E. v. Bahr bemerkt hat. Rubens und Ladenburg zeigten nämlich, daß die Absorption der Kohlensäure der Luft nicht ausreicht, um die großen Temperaturänderungen auf der Erdoberfläche zu erklären[1]). Hierbei hatten sie angenommen, daß die Absorption der gesamten in der Atmosphäre enthaltenen Kohlensäure dieselbe sei, wie die

10. Absorption in Prozenten.

Wellenlänge μ	a. 20 cm CO_2 $l = 6{,}3$ cm	b. 4,55 cm CO_2 $l = 27{,}7$ cm	c. 4,55 cm CO_2 + 15,45 cm Luft $l = 27{,}7$ cm	d. 4,55 cm CO_2 + 15,45 cm H_2 $l = 27{,}7$ ccm
3,95	—	—	—	—
4,03	—	—	—	2,2
4,11	3,0	2,4	3,2	5,0
4,19	26,0	23,0	26,0	27,8
4,27	96,2	93,6	96,0	96,4
4,35	80,0	70,0	79,8	81,8
4,43	26,0	19,8	26,6	29,8
4,51	2,4	2,4	3,0	4,0
4,59	—	—	—	—
4,67	—	—	—	—

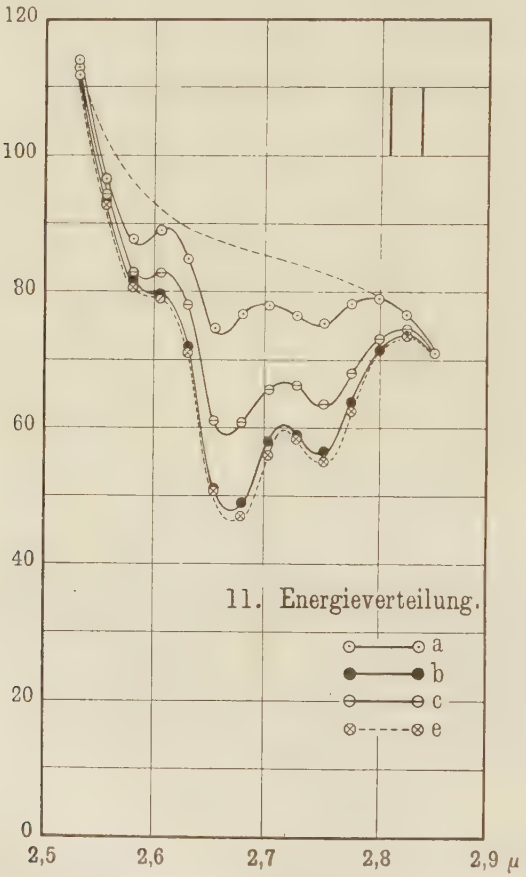
einer gleichen Menge Kohlensäure von 1 Atm. Druck. Da die Kohlensäure aber in den oberen Luftschichten unter einem viel kleineren Gesamtdruck steht, so ist ihre Absorption tatsächlich noch kleiner als die derselben Kohlensäuremenge unter dem Druck von 1 Atm. Sie reicht dann also erst recht nicht aus, um die Temperaturänderungen auf der Erdoberfläche zu erklären.

Messungen bei 4,3 μ.

Bei diesen Messungen betrug die Spaltbreite 0,2 mm, entsprechend einem Wellenlängenintervall von 0,042 μ. Es wurden Meßreihen von ähnlicher Art aufgenommen wie bei 14,7 μ. Es wurde die Absorption bestimmt von: 1. Kohlensäure von bestimmtem Druck im kürzeren Rohr; 2. Kohlensäure von geringerem Druck in beiden Rohren, so daß das Produkt aus Druck und

[1]) F. Paschen, Wied. Ann. 60, 716, 1897.

Schichtdicke dasselbe blieb; 3. derselben Kohlensäuremenge unter Hinzufügung von Luft bis zum Anfangsdruck; 4. derselben Kohlensäuremenge unter Hinzufügung von Wasserstoff bis zum Anfangsdruck. Bei der ersten Reihe ist wieder außer der Absorption in Prozenten auch die Energieverteilung angegeben.



Die Genauigkeit der Messungen an diesem Absorptionsstreifen wird dadurch beeinträchtigt, daß er sehr scharf ist und in seinem Maximum schon in dünnen Schichten sehr beträchtliche Absorption gibt (vgl. PASCHEN[1]). Infolgedessen ist hier auch die Absorption der Kohlensäure der Luft sehr beträchtlich. Sie ist in

[1]) H. RUBENS u. E. LADENBURG, l. c., S. 182.

der Tabelle 7 unter a. angeführt und beträgt im Maximum etwa 86 Proz. An den Kurven erkennt man sehr deutlich die Asymmetrie des Streifens, welcher nach kürzeren Wellenlängen sehr steil, nach längeren flacher abfällt. Man sieht ferner deutlich, daß die Zunahme der Absorption wesentlich in einer Ausbreitung nach längeren Wellen besteht. Im übrigen werden die Resultate von Ångström und E. v. Bahr bestätigt, denn die Absorption nimmt mit wachsendem Gesamtdruck wesentlich zu. Es zeigt

11. Energieverteilung.

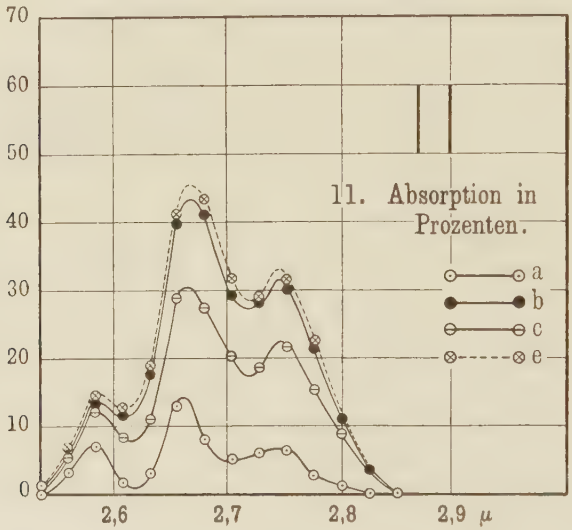
Wellenlänge μ	a. Vakuum	b. 40 cm CO_2 $l = 6{,}3$ cm	c. 9,1 cm CO_2 $l = 27{,}7$ cm	d. 9,1 cm CO_2 + 30,9 cm Luft $l = 27{,}7$ cm	e. 9,1 cm CO_2 + 30,9 cm H_2 $l = 27{,}7$ cm
2,53	114,0	112,7	112,8	112,7	112,0
2,55	96,4	93,8	94,1	93,1	93,3
2,58	87,8	81,6	82,8	81,8	80,6
2,60	89,2	79,8	82,7	79,0	78,8
2,63	84,7	72,0	78,0	71,6	71,2
2,65	74,5	51,0	60,9	51,3	50,8
2,68	76,8	49,1	60,6	49,5	47,2
2,71	78,0	58,1	65,8	58,8	56,0
2,73	76,7	58,8	66,3	58,8	58,2
2,75	75,8	56,4	63,4	57,4	55,4
2,78	78,3	63,5	68,0	64,2	62,4
2,80	79,0	71,5	72,8	71,1	71,6
2,82	76,7	74,2	74,4	74,4	73,8
2,84	71,0	70,8	71,0	70,9	71,0

sich aber auch hier ein Unterschied zwischen der Einwirkung von Luft und Wasserstoff auf die Absorption der Kohlensäure. Während sich bei Zufügung von Luft dieselbe Absorption ergibt wie bei der reinen Kohlensäure vom gleichen Gesamtdruck und entsprechend kleinerer Schichtdicke, ist die Absorption im Falle des Wasserstoffs etwas größer.

Daß die gefundenen Absorptionswerte bedeutend größer sind als die von Ångström und E. v. Bahr gefundenen, erklärt sich aus der kleineren Spaltbreite (der Bolometerstreifen von E. v. Bahr bedeckte 0,1 μ im Spektrum) und aus der anderen Methode der Absorptionsberechnung.

Messungen bei 2,7 μ.

Diese Messungen wurden mit einer Spaltbreite von 0,08 mm ausgeführt. Dies entspricht einem Wellenlängenintervall von 0,027 μ. Die Meßreihen waren von derselben Art wie die bei 4,3 μ. Da in diesem Spektralbereich auch der Wasserdampf der Luft Absorption zeigt, außerdem bei 3,2 μ ein Absorptionsgebiet des Sylvins liegt und daher bei der Berechnung der Absorption in Prozenten eine gewisse Willkür besteht, so ist hier auf die



absoluten Werte der Absorption kein Wert zu legen. Das ist aber kein Nachteil, da es sich ja nur um die Untersuchung der Änderung der Absorption bei Änderungen von Druck und Partialdruck handelt. Es sind hier zu den beiden angeführten Meßreihen auch die Energieverteilungen angegeben.

Diese Meßreihen zeigen zunächst, daß der Absorptionsstreifen bei 2,7 μ zwei Maxima besitzt, von denen das eine größere bei 2,67 μ, das andere bei 2,75 μ liegt. Ob das dritte kleine Maximum, das etwa bei 2,59 μ liegt, auch der Kohlensäure angehört, läßt sich nicht mit Sicherheit sagen. Dagegen spricht, daß es mit wachsendem Druck sehr viel weniger zunimmt als die beiden anderen. Dem Wasserdampf der Luft wird man es kaum zuschreiben können

da nach den Messungen von PASCHEN das Wasserdampfmaximum bei 2,66 μ liegt[1]).

Daß der Kohlensäurestreifen bei 2,7 μ aus mehreren besteht, zeigten für das Emissionsspektrum schon Messungen, die PASCHEN[2]) und neuerdings TROWBRIDGE und WOOD[3]) mit Hilfe von Beugungsgittern anstellten. Aus den Knicken in den Energiekurven schloß PASCHEN, daß wahrscheinlich auch im Absorptionsspektrum bei

11. Absorption in Prozenten.

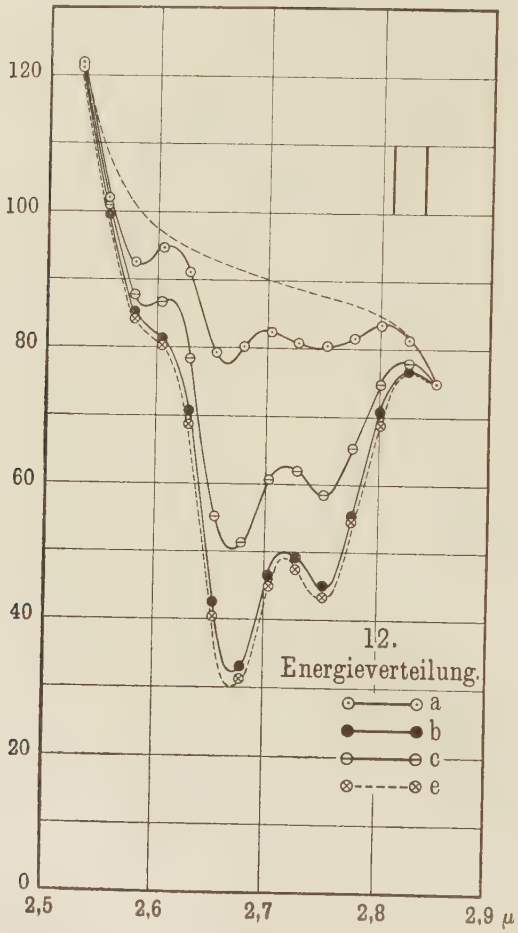
Wellenlänge μ	a. Kohlensäure der Luft	b. 40 cm CO_2 l = 6,3 cm	c. 9,1 cm CO_2 l = 27,7 cm	d. 9,1 cm CO_2 + 30,9 cm Luft l = 27,7 cm	e. 9,1 cm CO_2 + 30,9 cm H_2 l = 27,7 cm
2,53	—	1,4	1,2	1,4	1,8
2,55	3,4	6,0	5,6	6,6	6,4
2,58	6,8	13,4	12,0	13,2	14,4
2,60	0,8	11,6	8,2	12,4	12,4
2,63	3,0	17,6	10,8	18,0	18,6
2,65	12,6	40,2	28,6	39,8	40,4
2,68	8,0	41,2	27,4	40,6	43,4
2,71	5,2	29,4	20,0	28,4	31,8
2,73	6,0	28,0	18,8	28,0	28,6
2,75	6,2	30,0	21,6	29,0	31,4
2,78	2,8	21,6	15,2	20,0	22,2
2,80	1,0	10,4	8,8	11,0	10,6
2,82	—	3,2	3,0	3,0	3,8
2,84	—	—	—	—	—

2,7 μ mehrere Maxima vorhanden wären. Mit dem Rowlandgitter erhielt er die Wellenlängen 2,58 μ, 2,67 μ, 2,77 μ, die sehr gut mit den jetzt gefundenen übereinstimmen.

Die Messungen zeigen ferner, daß in Übereinstimmung mit den Befunden von ÅNGSTRÖM und E. v. BAHR die Absorption auch bei 2,7 μ außer von dem Produkt aus Schichtdicke und Partialdruck auch vom Gesamtdruck abhängt, und zwar in noch höherem Maße als bei 4,3 μ, worauf schon E. v. BAHR hingewiesen hat. Ferner zeigt sich auch hier, daß eine Druckerhöhung durch

[1]) F. PASCHEN, Wied. Ann. 53, 334, 1894. — [2]) F. PASCHEN, ebend. 52, 221, 1894. — [3]) A. TROWBRIDGE und R. W. WOOD, Phil. Mag. (6) 20, 900, 1910.

Zuführung von Wasserstoff eine etwas stärkere Zunahme der Absorption bewirkt, als eine Druckerhöhung durch Zuführung von Luft oder durch Kompression auf kleinere Schichtdicke.



Die absoluten Werte der Absorption sind hier aus denselben Gründen wie bei 4,3 μ wesentlich größer als die von Ångström und E. v. Bahr gefundenen.

Vergleich mit den Ergebnissen der Theorie.

Die Versuchsergebnisse über die Änderung der Absorption der Gase mit der Dichte sind von SCHÄFER und E. v. BAHR mit den Ergebnissen der Dispersionstheorie von PLANCK[1]) verglichen worden. Sie kommen zu dem Resultat, daß die PLANCKsche Theorie wohl die Zunahme der Absorption mit der Dichte, also die Abweichung vom BEERschen Gesetz, erklärt, daß aber die

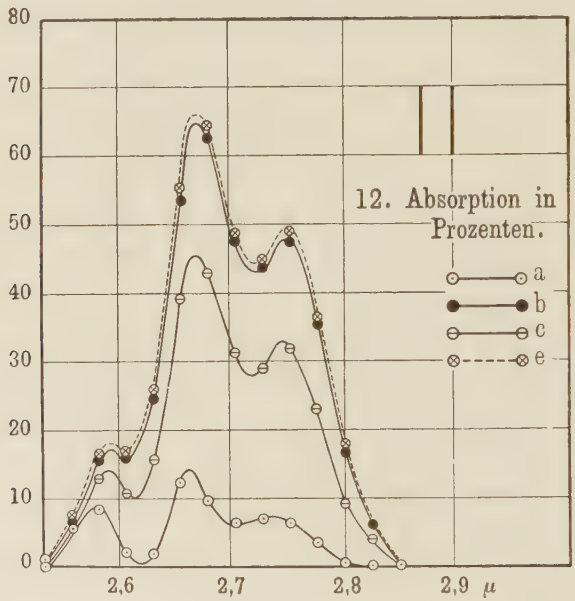
12. Energieverteilung.

Wellenlänge μ	a. Vakuum	b. 75 cm CO_2 $l = 6{,}3$ cm	c. 17,1 cm CO_2 $l = 27{,}7$ cm	d. 17,1 cm CO_2 + 57,9 cm Luft $l = 27{,}7$ cm	e. 17,1 cm CO_2 + 57,9 cm H_2 $l = 27{,}7$ cm
2,53	122,0	121,5	121,6	121,6	121,5
2,55	101,9	99,9	101,2	99,8	100,0
2,58	92,4	84,8	87,8	86,0	84,2
2,60	94,3	80,7	86,4	81,4	80,0
2,63	91,2	70,1	78,3	70,5	68,7
2,65	79,4	42,4	55,2	43,2	40,3
2,68	80,1	33,5	51,2	33,8	31,6
2,71	82,4	46,9	60,4	45,8	54,4
2,73	80,8	49,4	62,0	49,0	47,7
2,75	80,4	45,2	58,6	45,5	43,7
2,78	81,9	55,6	65,4	54,8	45,2
2,80	83,5	70,6	74,8	70,0	68,7
2,82	81,2	77,7	77,9	76,4	76,5
2,84	75,2	75,2	75,2	75,0	74,8

qualitative Änderung der Absorption, die Ausbreitung der Banden, in vielen Fällen nicht der Theorie entspricht. Ich möchte darauf hinweisen, daß nach der PLANCKschen Theorie das BEERsche Gesetz für die ultraroten Absorptionsbanden der Kohlensäure gültig sein müßte. PLANCK unterscheidet nämlich drei Fälle: 1. Das Maximum des Extinktionskoeffizienten ist groß gegen 1; 2. es ist klein gegen 1; 3. es ist von der Größenordnung 1. Im ersten Falle müßte man schon in Schichtdicken, die einer Wellenlänge gleich wären, totale Absorption erhalten. Auch im zweiten

[1]) M. PLANCK, l. c.

Falle müßte die Absorption im Maximum der Bande viel stärker sein, als man sie beobachtet. Setzt man z. B. für $\varkappa$ den schon recht kleinen Wert $\frac{1}{40\,\pi}$ ein, so erhält man das Resultat, daß die Energie nach Durchlaufung einer Schichtdicke von 100 Wellenlängen auf $^1/_{20\,000}$ ihres Wertes fallen müßte. Die Absorptionsstreifen der Kohlensäure gehören also sicher zu der dritten Klasse, für die $\varkappa$ klein gegen eins ist. Für diese verlangt die Planck'sche Theorie aber ausdrücklich die Gültigkeit des Beer'schen Gesetzes[1]).



Wie schon E. v. Bahr bemerkt hat, wird man annehmen müssen, daß die Dichte bei den Erscheinungen, um die es sich hier handelt, überhaupt keine Rolle spielt, sondern daß es nur auf die Zahl der Zusammenstöße ankommt. Es wäre sonst gar nicht zu erklären, warum eine Druckerhöhung durch Zuführung von Luft nahezu dieselbe Änderung der Absorption ergeben sollte, wie eine Druckerhöhung durch Kompression auf kleineres Volumen. Diese Auffassung wird durch die Befunde dieser Untersuchung

[1]) M. Planck, l. c.

bestätigt. Um dies zu zeigen, berechne ich die Zahl der Zusammenstöße eines Kohlensäuremoleküls in der Sekunde:

1. Bei einem Druck von 40 cm,
2. bei einem Druck von 9,1 cm,
3. bei einem Partialdruck von 9,1 cm und einem durch Zusatz von Luft erhöhten Gesamtdruck von 40 cm,
4. bei einem Partialdruck von 9,1 cm und einem durch Zusatz von Wasserstoff erhöhten Gesamtdruck von 40 cm.

12. Absorption in Prozenten.

Wellenlänge μ	a. Kohlensäure der Luft	b. 75 cm CO_2 $l = 6{,}3$ cm	c. 17,1 cm CO_2 $l = 27{,}7$ cm	d. 17,1 cm CO_2 + 57,9 cm Luft $l = 27{,}7$ cm	e. 17,1 cm CO_2 + 57,9 cm H_2 $l = 27{,}7$ cm
2,53	—	0,4	0,4	0,4	0,4
2,55	5,8	7,6	6,4	7,6	7,4
2,58	8,4	15,8	12,8	14,6	16,4
2,60	2,0	16,2	10,2	15,4	16,8
2,63	1,8	24,6	15,8	24,2	26,0
2,65	12,2	53,2	39,0	52,2	55,4
2,68	9,8	62,4	42,4	61,8	64,4
2,71	6,2	46,6	31,2	47,8	48,4
2,73	7,0	43,2	28,6	43,6	45,0
2,75	6,4	47,4	31,8	47,0	49,0
2,78	3,6	34,6	23,0	35,6	36,2
2,80	0,4	15,8	9,4	16,4	18,0
2,82	—	4,4	4,0	6,0	5,8
2,84	—	—	—	0,2	0,6

Die Zahl der Zusammenstöße eines Kohlensäuremoleküls mit einem anderen Kohlensäuremolekül ist:

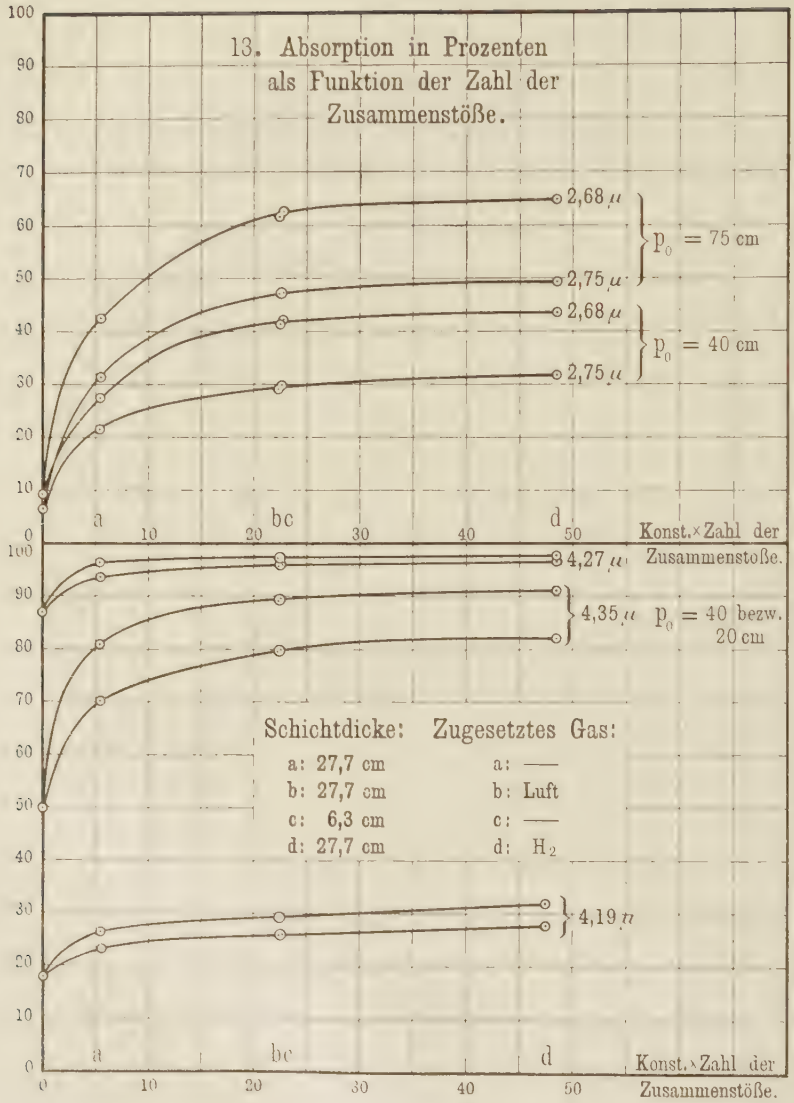
$$n_1 = 2 s_1^2 N_1 \sqrt{\frac{2\pi}{h \cdot m}},$$

mit einem Molekül des zugefügten Gases:

$$n_2 = 2 s_2^2 N_2 \sqrt{\frac{\pi (m_1 + m_2)}{h (m_1 \cdot m_2)}}\ ^{1}).$$

Hierin ist m_1 die Masse, s_1 der Durchmesser des Kohlensäuremoleküls, m_2 die Masse des Moleküls des Zusatzgases, s_2 die Summe

[1]) L. Boltzmann, Gastheorie 1, 69.


13. Absorption in Prozenten als Funktion der Zahl der Zusammenstöße.
2,68 μ
2,75 μ
2,68 μ
2,75 μ
p_0 = 75 cm
p_0 = 40 cm
a
bc
d
Konst. × Zahl der Zusammenstöße.
4,27 μ
4,35 μ
p_0 = 40 bezw. 20 cm
Schichtdicke: Zugesetztes Gas:
a: 27,7 cm a: —
b: 27,7 cm b: Luft
c: 6,3 cm c: —
d: 27,7 cm d: H_2
4,19 μ
a
bc
d
Konst. × Zahl der Zusammenstöße.

der Radien des Kohlensäuremoleküls und des Moleküls des Zusatzgases, N_1, N_2 die Zahl der Moleküle der Kohlensäure bzw. des Zusatzgases, h eine Konstante. Setzt man $m_1 = 44$, $m_2 = 29$ für Luft und $m_2 = 2$ für Wasserstoff, $s_1 = 3{,}32 \cdot 10^{-8}$ und $s_2 = 3{,}07 \cdot 10^{-8}$ für Luft und $s_2 = 2{,}67 \cdot 10^{-8}$ für Wasserstoff [1]), so erhält man bis auf einen konstanten Faktor für die Zahl der Zusammenstöße eines Kohlensäuremoleküls in der Sekunde unter den oben angeführten Drucken und Partialdrucken:

1.	40 cm CO_2	22,5
2.	9,1 „ CO_2	5,3
3.	9,1 „ $CO_2 + 30{,}9$ cm Luft . .	22,3
4.	9,1 „ $CO_2 + 30{,}9$ cm H_2 . . .	48,6

Die Zahl der Zusammenstöße ist also im Falle des Zusatzes von Luft fast ebenso groß wie in der reinen Kohlensäure. Daraus erklärt sich sofort die Übereinstimmung der Absorptionswerte.

In den Kurven 13 ist die Absorption in den beiden Maximis des Streifens bei $2{,}7\,\mu$ sowie in drei Punkten des Streifens bei $4{,}3\,\mu$ als Funktion der Zahl der Zusammenstöße dargestellt, wie man sie aus den Tabellen 9 bis 12 entnehmen kann. Man sieht, daß die geringen Unterschiede der Absorption, je nachdem es sich um reine Kohlensäure oder um Kohlensäure mit Luft oder mit Wasserstoff handelt, vollständig durch die Änderung der Zahl der Zusammenstöße zu erklären sind. Die Punkte, in denen die Kurven die Achse $n = 0$ treffen, sind die Absorptionswerte der Kohlensäure der Zimmerluft, die ebenfalls aus den Tabellen zu entnehmen sind. Daß die Absorption der Kohlensäure mit wachsender Schichtdicke und entsprechend abnehmendem Druck tatsächlich gegen Null konvergiert, folgt aus den Messungen von E. v. Bahr.

Bei dem Streifen bei $14{,}7\,\mu$ liegen die Verhältnisse komplizierter. Die hier beobachtete qualitative Änderung der Absorption zeigt, daß hier für die Absorption nicht nur die Zahl der Zusammenstöße, sondern auch die Natur des zugefügten Gases maßgebend ist.

Ein weiterer Grund, weshalb man die Versuchsergebnisse nicht mit der Planckschen Theorie vergleichen darf, ist, daß aus

[1]) Jeans, Dynamical Theory of Gases, p. 340.

den Untersuchungen von Paschen[1]), Rubens u. Ladenburg[2]) und Schäfer[3]) über die Abhängigkeit der Absorption von der Schichtdicke sowie aus den Messungen von Schmidt[4]), Lummer u. Reiche[5]) und Buchwald[6]) über die Strahlung der Bunsenflamme mit Sicherheit hervorgeht, daß wir es bei den Absorptionsspektren der Gase mit aus vielen feinen Linien bestehenden Bandenspektren zu tun haben. Auf die einzelnen Linien könnte man die Theorie anwenden, doch würde man auch hierdurch die Tatsachen nicht erklären können, da eben die Planckschе Theorie nur den Einfluß der Dichte, nicht aber den der Zahl der Zusammenstöße erklären kann.

Die Frage, wie man sich den Einfluß der Zahl der Zusammenstöße vorzustellen hat, wird von E. v. Bahr eingehend diskutiert. Indessen ist unsere Kenntnis von den Vorgängen bei der Absorption noch zu mangelhaft, als daß wir uns ein klares Bild davon machen könnten.

Zusammenfassung.

Durch Messungen im Absorptionsgebiete der Kohlensäure bei 14,7 μ wurde gezeigt, daß auch hier die Absorption außer vom Produkt aus Schichtdicke und Partialdruck in hohem Maße vom Gesamtdruck abhängig ist, wie es Ångström und E. v. Bahr für die kurzwelligen Absorptionsgebiete der Kohlensäure gefunden hatten.

Es zeigte sich, daß es nicht vollkommen gleichgültig ist, ob man den Gesamtdruck durch Kompression auf kleineres Volumen oder durch Hinzufügung von Luft oder von Wasserstoff erhöht.

Die Schlußfolgerung von Rubens und Ladenburg, daß die Absorption der Erdstrahlung in der Atmosphäre nicht ausreicht, um die Temperaturschwankungen auf der Erdoberfläche zu erklären, ist a fortiori richtig, da die Kohlensäure der Atmosphäre in den höheren Schichten unter kleinerem Gesamtdruck steht

[1]) F. Paschen, Wied. Ann. 51, 34, 1894. — [2]) l. c., S. 179. — [3]) l. c., S. 99. — [4]) H. Schmidt, Diss., Berlin 1909; Ann. d. Phys. **29**, 971, 1909. — [5]) O. Lummer u. F. Reiche, ebend. 33, 851, 1910. — [6]) E. Buchwald, ebend. 33, 928, 1910.

und ihre Absorption demnach noch kleiner ist, als von RUBENS und LADENBURG angenommen.

Durch Messungen bei 4,3 μ und 2,7 μ wurden die Ergebnisse von ÅNGSTRÖM und E. v. BAHR bestätigt. Es zeigte sich auch hier ein Unterschied zwischen dem Einfluß von Luft oder Wasserstoff auf die Absorption der Kohlensäure.

Es wurde gezeigt, daß, wie schon PASCHEN vermutete, der Absorptionsstreifen der Kohlensäure bei 2,7 μ zwei Maxima besitzt, die bei 2,67 μ und 2,75 μ liegen. Das Maximum bei 2,67 μ ist das größere.

Die Arbeit wurde auf Anregung und unter Leitung von Herrn Geh. Regierungsrat Prof. Dr. Rubens im Physikalischen Institut der Universität Berlin ausgeführt. Herrn Geheimrat Prof. Dr. Rubens möchte ich für seine vielfache Unterstützung und das freundliche Interesse, das er meiner Arbeit entgegenbrachte, meinen wärmsten Dank aussprechen.

Lebenslauf.

Ich, Gustav Ludwig Hertz, bin geboren am 22. Juli 1887 als Sohn des verstorbenen Rechtsanwalts Dr. jur. Gustav Hertz und seiner Ehefrau Auguste geb. Arning. Ich bin evangelisch-lutherischer Konfession. Von meinem sechsten bis zum neunten Lebensjahre besuchte ich die Vorschule von Herrn Thedsen in Hamburg, dann bis Quarta die Privat-Realschule von Herrn Dr. Bieber in Hamburg und von Quarta bis Oberprima das Realgymnasium des Johanneums zu Hamburg, welches ich Ostern 1906 mit dem Zeugnis der Reife verließ.

Ich widmete mich dann zunächst zwei Semester in Göttingen und ein Semester in München dem Studium der Mathematik und Physik. Von Michaelis 1907 bis Michaelis 1908 genügte ich meiner Dienstpflicht beim Königlich Sächsischen 1. Feld-Artillerie-Regiment Nr. 12 und bezog dann die Universität Berlin.

Seit Michaelis 1909 bin ich im hiesigen physikalischen Institut mit der Anfertigung meiner Dissertation beschäftigt. Herrn Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. Rubens bin ich für die Anregung und das große Interesse, das er meiner Arbeit entgegenbrachte, zu größtem Dank verpflichtet.

Ich nahm teil an Vorlesungen und Übungen der Herren Abraham, Bestelmeyer, Carathéodory, Grüneisen, Henning, Hettner, Hilbert, v. Hoffmann, Krigar-Menzel, Laue, Neumayer, Planck, Prandtl, Regener, Riecke, Riehl, Röntgen, Rubens, Runge, Simon, Sommerfeld, Warburg, Wehnelt, Verworn, Voß.

Allen meinen Lehrern, insbesondere Herrn Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. Planck und Herrn Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. Rubens bin ich zu großem Dank verpflichtet.

Die Promotionsprüfung bestand ich am 18. Mai 1911.